

## \* NOTICES \*

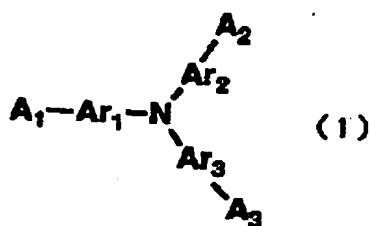
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

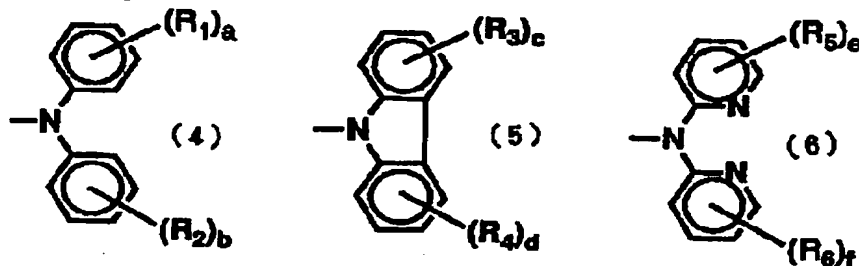
[Claim(s)]

[Claim 1] the electroluminescent element which has an electron hole transportation layer containing the luminous layer to which at least one side contains luminescent material and an electron hole transportation ingredient in inter-electrode [ of transparency or a translucent pair ] at least or the luminous layer which contains luminescent material at least, and an electron hole transportation ingredient — it is — as this electron hole transportation ingredient — the following general formula (1) — [Formula 1]



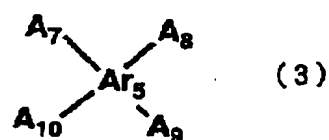
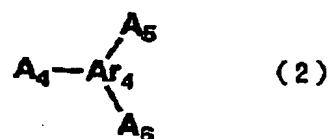
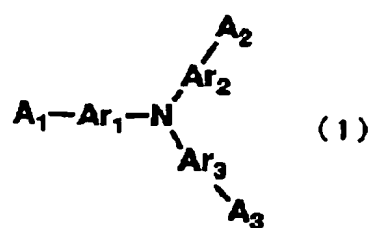
The inside Ar1 of [type, Ar2, and Ar3 express the aromaticity heterocyclic compound radical which contains a with a carbon numbers of six or more aromatic hydrocarbon radical or a with a carbon numbers of four or more hetero atom independently, respectively, and A1, A2, and A3 show independently the radical chosen from following general formula (4) - (6), respectively.

[Formula 2]

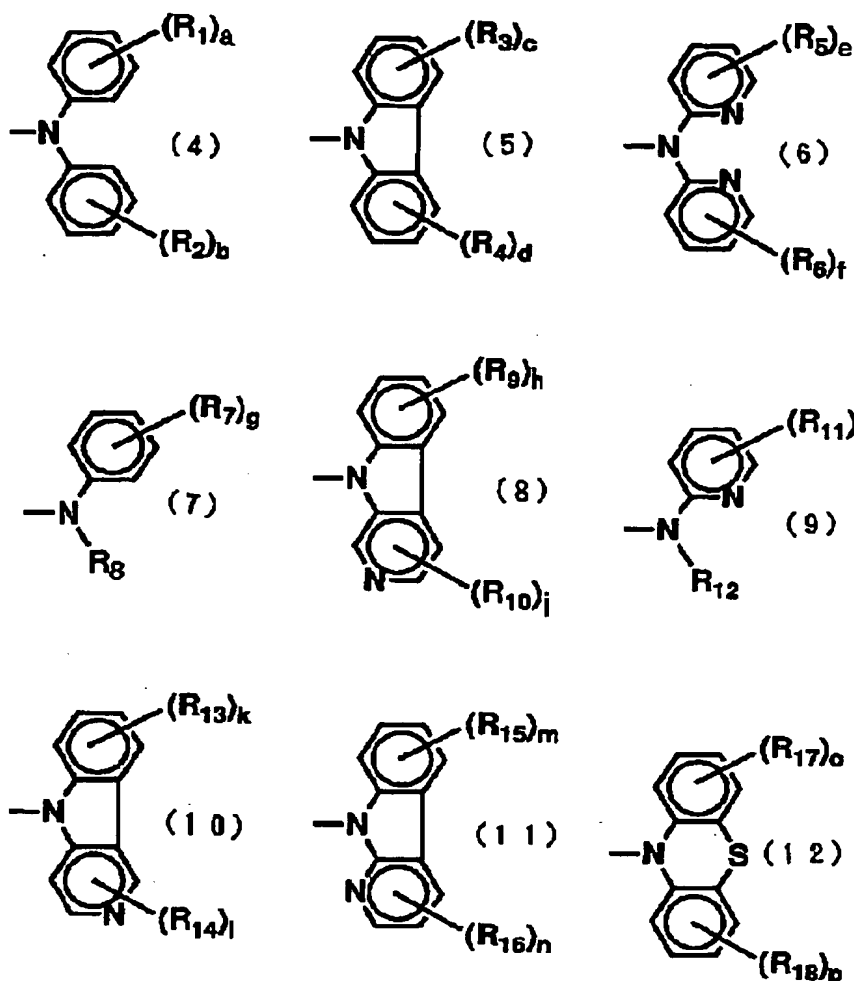


(R1 -R6 is the radical independently chosen from hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-12 and an alkoxy group, the aryl group of carbon numbers 6-14 and the aryloxy group, the nitro group, and the aromaticity heterocyclic compound radical, respectively, and when two or more substituents are in the one benzene ring or a pyridine ring, even if they are the same, they may differ.) a, b, c, d, e, and f are an organic electroluminescent element characterized by the layer which contains at least a kind of aromatic amine compound chosen from the compound expressed with  $0 \leq a, b \leq 5$ ,  $0 \leq c, d$  and  $e$ , and integer] of  $f \leq 4$ , and contains an electron hole transportation ingredient being a monolayer, respectively.

[Claim 2] the electroluminescent element which has an electron hole transportation layer containing the luminous layer to which at least one side contains luminescent material and an electron hole transportation ingredient in inter-electrode [ of transparency or a translucent pair ] at least or the luminous layer which contains luminescent material at least, and an electron hole transportation ingredient — it is — as this electron hole transportation ingredient — following general formula (1) - (3) — [Formula 3]



The inside Ar1 of [type, Ar2, Ar3, Ar4, and Ar5 express the aromaticity heterocyclic compound radical which contains a with a carbon numbers of six or more aromatic hydrocarbon radical or a with a carbon numbers of four or more hetero atom independently, respectively. A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, and A10 show independently the radical chosen from following general formula (4) - (12), respectively. [Formula 4]



(R1 -R7, R9 -R11, and R13-R18 are the radicals independently chosen from hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-12 and an alkoxy group, the aryl group of carbon numbers 6-14 and the aryloxy group, the nitro group, and the aromaticity heterocyclic compound radical, respectively, and when two or more substituents are in the one benzene ring or a pyridine ring, even if they are the same, they may differ.) Independently R8 and R12, respectively Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-12, A radical, a, b, c, d, e which were chosen from the aryl group of carbon numbers 6-10, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, and p, respectively  $0 \leq a, b, g \leq 5$ ,  $0 \leq c, d, e, f, h, j, k, m$  and  $o, p \leq 4$ ,  $0 \leq i$ . The organic electroluminescent element characterized by containing at least a kind of aromatic amine compound chosen from the compound expressed with l and integer] of  $n \leq 3$ , and an electron hole transportation layer consisting of a thing which made the high molecular compound distribute this aromatic amine compound.

[Claim 3] The organic electroluminescent element characterized by consisting of a thing to which the luminous layer made the high molecular compound distribute an aromatic amine compound according to claim 2 and luminescent material.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to an organic electroluminescent element (following organic EL device). It is related with the organic EL device which used the detailed specific aromatic amine compound for the charge transportation ingredient.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the inorganic electroluminescent element was used for displays, such as a source of sheet-like light as the former, for example, a back light, and a flat-panel display, etc., it needed the alternating current of the high voltage for making light emit. Recently, Tang and others produced the organic electroluminescent element which has the two-layer structure which made the organic fluorochrome the luminous layer and carried out the laminating of the electron hole transportation layer which becomes it from a triphenyl diamine derivative, and realized a low-battery direct-current drive, efficient, and the organic EL device of high brightness (JP,59-194393,A). Compared with an inorganic EL element, an organic EL device from there being a low-battery drive, high brightness, and the features that in addition luminescence of many colors is obtained easily Many attempts are reported about component structure, the organic fluorochrome, and the organic charge transportation compound (27 Japanese journal OBU applied physics (Jpn.J.Appl.Phys.)), L269(1988)] [the 65th volume (J. Appl.Phys.) of journal OBU applied physics and 3610 pages (1989)], Shirota and others has reported the aromatic amine compound which has star-like molecular shape [chemistry Letters (chemistry letters) 1145 page (1989), 61st spring annual convention 3D337 of the Chemical Society of Japan, 3D338 (1991)]. These aromatic amine compounds have a high glass transition temperature, and operating as a semi-conductor of p mold is reported. These aromatic amine compounds say that the application to charge transportation ingredients, such as organic electroluminescence, is expected. (Three advanced MATERIARUZU (Advanced Materials) No. 11 549 pages (1991), chemistry Letters (Chemistry letters) 1731(1991) No.10.)

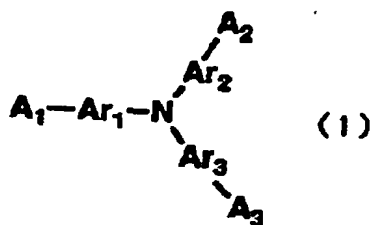
[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the organic EL device reported so far is high brightness, there is a problem that the life of a light emitting device is short. As the reason, a structural change of an organic layer arises by generation of heat of a component, and it is said that it may deteriorate. Therefore, the charge transportation ingredient which constitutes a stable organic layer thermally was called for.

[0004] As a result of considering wholeheartedly the heat-resistant improvement in an organic EL device, by having a specific aromatic amine compound, for example, an aromatic series ring, or thoria reel amine structure in a frame as an electron hole transportability compound, and using the aromatic amine compound in which three or more place nuclear substitution was carried out by the amino group, this invention person etc. formed the uniform organic film, found out that the thermal stability of an organic EL device and the homogeneity of luminescence were improved, and resulted in this invention.

[0005]

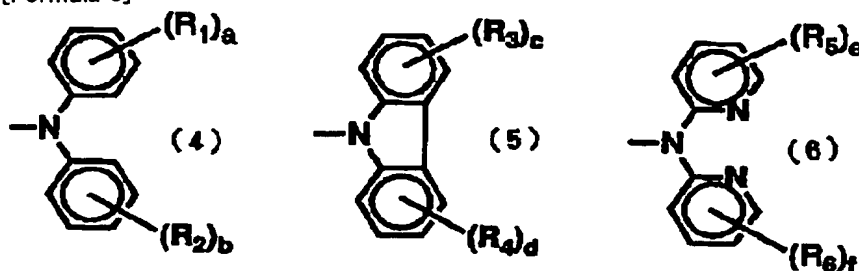
[Means for Solving the Problem] That is, this invention is invention described below. [I] — the electroluminescent element which has an electron hole transportation layer containing the luminous layer to which at least one side contains luminescent material and an electron hole transportation ingredient in inter-electrode [ of transparency or a translucent pair ] at least or the luminous layer which contains luminescent material at least, and an electron hole transportation ingredient — it is — as this electron hole transportation ingredient — the following general formula (1) — [Formula 5]



The inside Ar1 of [type, Ar2, and Ar3 express the aromaticity heterocyclic compound radical which contains a with a carbon numbers of six or more aromatic hydrocarbon radical or a with a carbon numbers of four or more hetero

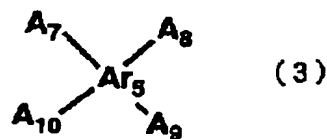
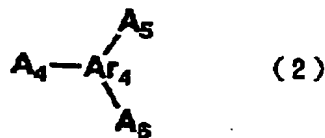
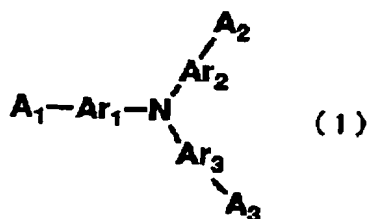
atom independently, respectively, and A1, A2, and A3 show independently the radical chosen from following general formula (4) - (6), respectively.

[Formula 6]



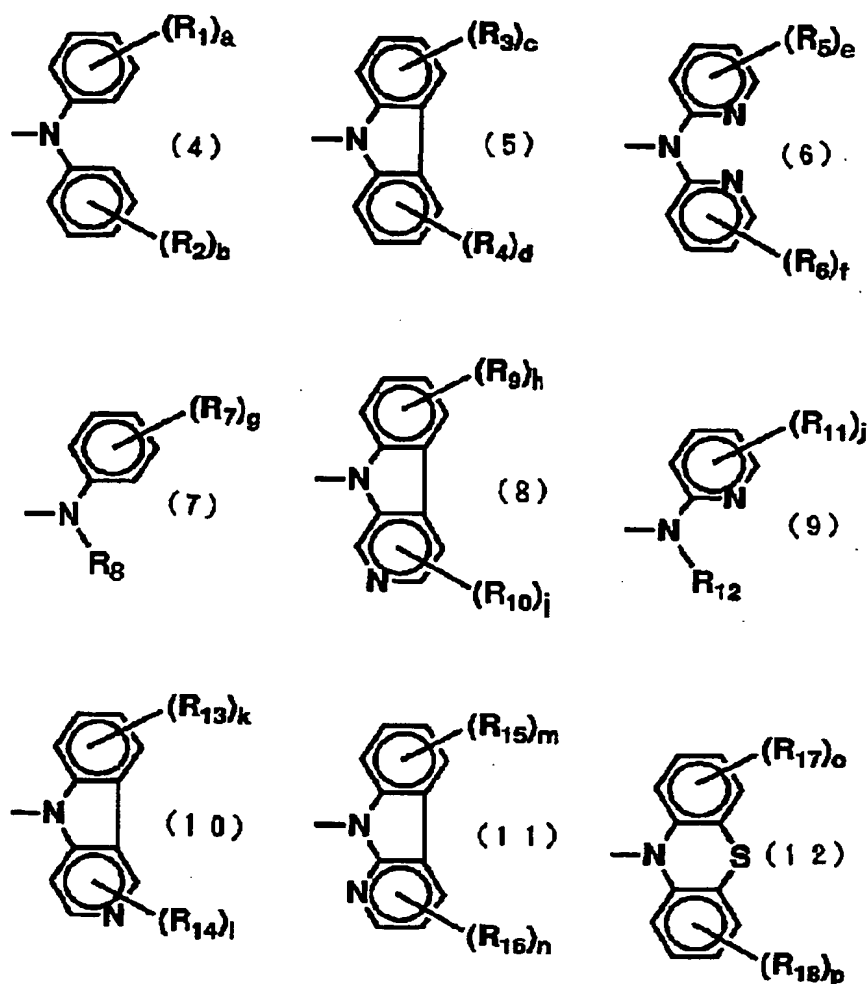
(R1 -R6 is the radical independently chosen from hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-12 and an alkoxy group, the aryl group of carbon numbers 6-14 and the aryloxy group, the nitro group, and the aromaticity heterocyclic compound radical, respectively, and when two or more substituents are in the one benzene ring or a pyridine ring, even if they are the same, they may differ.) a, b, c, d, e, and f are an organic electroluminescent element characterized by the layer which contains at least a kind of aromatic amine compound chosen from the compound expressed with  $0 \leq a, b \leq 5$ ,  $0 \leq c, d$  and  $e$ , and integer] of  $f \leq 4$ , and contains an electron hole transportation ingredient being a monolayer, respectively.

[0006] [II] — the electroluminescent element which has an electron hole transportation layer containing the luminous layer to which at least one side contains luminescent material and an electron hole transportation ingredient in inter-electrode [ of transparency or a translucent pair ] at least or the luminous layer which contains luminescent material at least, and an electron hole transportation ingredient — it is — as this electron hole transportation ingredient — following general formula (1) - (3) — [Formula 7]



[0007] The inside Ar1 of [type, Ar2, Ar3, Ar4, and Ar5 express the aromaticity heterocyclic compound radical which contains a with a carbon numbers of six or more aromatic hydrocarbon radical or a with a carbon numbers of four or more hetero atom independently, respectively. n shows two or more integers, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, and the radical as which A10 was chosen from following type (4) - (12) respectively and independently. [0008]

[Formula 8]



[0009] (R1 -R7, R9 -R11, and R13-R18 are the radicals independently chosen from hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-12 and an alkoxy group, the aryl group of carbon numbers 6-14 and the aryloxy group, the nitro group, and the aromaticity heterocyclic compound radical, respectively, and when two or more substituents are in the one benzene ring or a pyridine ring, even if they are the same, they may differ.) Independently R8 and R12, respectively Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-12, A radical, a, b, c, d, e which were chosen from the aryl group of carbon numbers 6-10, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, and p, respectively  $0 \leq a, b, g \leq 5$ ,  $0 \leq c, d, e, f, h, j, k, m$  and  $0 \leq i, l, n, o, p \leq 4$ , The organic electroluminescent element characterized by containing at least a kind of aromatic amine compound chosen from the compound expressed with I and integer] of  $n \leq 3$ , and an electron hole transportation layer consisting of a thing which made the high molecular compound distribute this aromatic amine compound. [III] Organic electroluminescent element characterized by consisting of a thing to which the luminous layer made the high molecular compound distribute an aromatic amine compound and luminescent material given in [II]. [0010] Hereafter, the organic EL device of this invention is explained to a detail. In this invention, the well-known thing which is not limited especially as a luminescent material of an organic EL device, for example, is indicated by JP,57-51781,A or 59-194393 official reports, such as coloring matter, such as a naphthalene derivative, an anthracene derivative, a perylene derivative, a poly methine system, a xanthene system, a coumarin system, and a cyanine system, 8-hydroxyquinoline and a metal complex of the derivative, aromatic amine, a tetra-phenyl cyclopentadiene derivative, and a tetra-phenyl butadiene derivative, etc. is usable.

[0011] Furthermore, conjugated-system macromolecule fluorescent substances, such as short Pori (p-phenylenevinylene) of the conjugation chain length of a publication and Pori (2, 5-diheptyl oxy-p-phenylenevinylene), etc. can be used for JP,3-244630,A.

[0012] These luminescent material can form a luminous layer more for adopting suitably the applying methods, such as a well-known approach, for example, vacuum evaporation technique, or a spin coating method of the solution melted into a solvent, the casting method, a dipping method, the bar coat method, and the roll coat method, etc. according to a compound. When luminescent material is not a high molecular compound, it is desirable to use a vacuum deposition method in that delicate control of thickness is performed.

[0013] The electron hole transportation ingredient used for this invention is chosen from the aromatic amine compound expressed with the aforementioned general formula (1), (2), and (3), when it is chosen out of the aromatic amine compound expressed with the aforementioned general formula (1) when the layer containing an electron hole transportation ingredient is a monolayer and an electron hole transportation layer makes a high molecular compound

distribute an electron hole transportation ingredient. In the aromatic amine compound expressed with a general formula (1), Ar1, Ar2, and Ar3 are radicals chosen independently of the aromaticity heterocyclic compound radical which contains a with a carbon numbers of six or more aromatic hydrocarbon radical or a with a carbon numbers of four or more hetero atom independently, respectively. Ar1, Ar2, and Ar3 \*\*\*\* — although it is possible for it to be also a different radical, it is desirable that two or more radicals are the same, and all are more preferably the more nearly same than a composite ease.

[0014] Ar1, Ar2, and Ar3 If it carries out, as with a carbon numbers of six or more aromatic hydrocarbon Benzene, What was permuted by frames, such as a biphenyl, naphthalene, and an anthracene, two places is illustrated. 1, 4-phenylene, 1, 3-phenylene, 1, 2-phenylene, 4, and 4'-biphenylene, 1, 4-naphthalene-diyl, 2, 6-naphthalene-diyl, 9, and 10-anthracene-diyl are more specifically illustrated. Moreover, what was permuted by frames, such as a thiophene, a pyridine, and a quinoline, two places as an aromaticity heterocyclic compound radical containing a with a carbon numbers of four or more hetero atom is illustrated, and 2, 5-thienylene, 2, 3-pyridine-diyl, 2, 4-pyridine-diyl, 2, 5-pyridine-diyl, 2, 3-quinoline-diyl, 2, and 6-quinoline-diyl etc. is more specifically illustrated. From the ease of composition in the above radical, and a viewpoint that a high-melting compound is given 1, 4-phenylene, 4, and 4'-biphenylene, 2, 6-naphthalene-diyl, 9, 10-anthracene-diyl, 2, 5-thienylene, 2, 5-pyridine-diyl, 2, and 6-quinoline-diyl desirable still more preferably It is 1, 4-phenylene, 4, and 4'-biphenylene, 2, 6-naphthalene-diyl, 9, 10-anthracene-diyl, 2, and 5-pyridine-diyl.

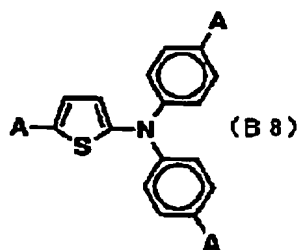
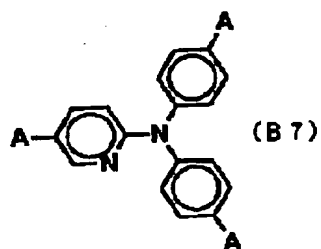
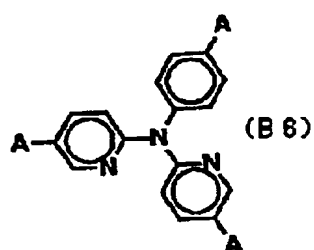
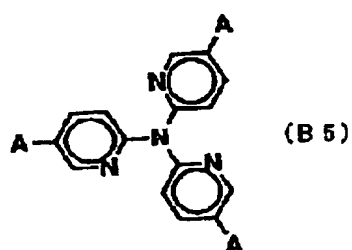
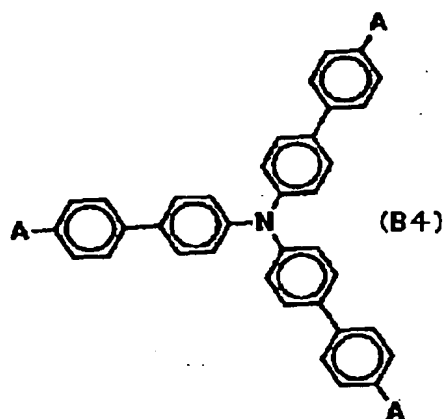
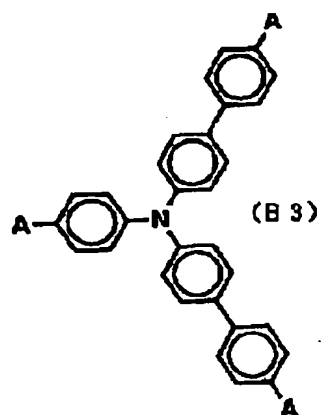
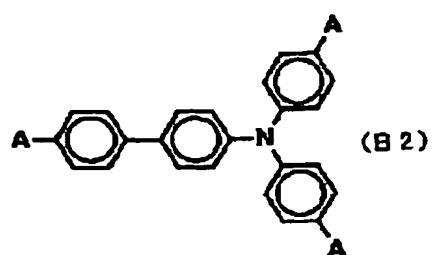
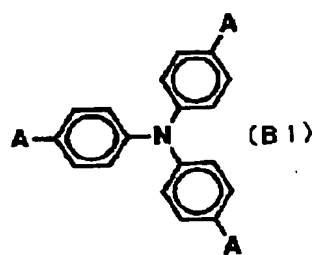
[0015] Furthermore, Ar4 in the aromatic amine compound shown by the general formula (2) and (3) and Ar5 If it carries out, it is an aromaticity heterocyclic compound radical containing a with a carbon numbers of six or more aromatic hydrocarbon radical or a with a carbon numbers of five or more hetero atom. As a with a carbon numbers of six or more aromatic hydrocarbon radical, 1, 2, 4-benzene-Trier, 1, 3, 5-benzene-Trier, 1 and 2, 4-naphthalene-Trier, 1, 3, 5-naphthalene-Trier, 2 and 3, 6-naphthalene-Trier, 3, 5, 4'-biphenyl-Trier, 1, 2 and 4, 5-benzene-tetrayl, 2, 3, 6, 7-naphthalene-tetrayl, 3 and 4, 3', and 4'-biphenyl-tetrayl are mentioned, and 2, 4, 6-pyridine-Trier, 2 and 4, and 6-pyrimidine-Trier are illustrated as a with a carbon numbers of five or more aromaticity heterocyclic compound radical. They are 1, 3, 5-benzene-Trier, 1 and 3, 5-naphthalene-Trier, 2 and 3, 6-naphthalene-Trier, 3 and 5, 4'-biphenyl-Trier, 2 and 4, 6-pyridine-Trier, 2, 3 and 6, and 7-naphthalene-tetrayl among these more preferably.

[0016] The diphenylamino radical expressed with general formula (4) - (12) that A1 -A10 described above in the aromatic amine compound shown by the general formula (1), (2), and (3) here, N-carbazolyl radical, a G 2-pyridylamino radical, an N-alkyl-N-phenylamino radical, The N-[3 and 4-pyrimide b] indolyl radical, an N-alkyl-N-2-pyridylamino radical, The N-[4 and 5-pyrimide b] indolyl radical, the N-[2 and 3-pyrimide b] indolyl radical, To the benzene ring of N-phenothiazinyl groups and those radicals, and a pyridine ring, the alkyl and the alkoxy group of carbon numbers 1-12, The radical chosen from the aryl and the aryloxy group, nitro group, and aromaticity heterocyclic compound radical of carbon numbers 6-14 is the derivative by which one or more piece nuclear substitution was carried out. Moreover, R8 and R12 are hydrogen and the alkyl group of carbon numbers 1-12 independently, respectively. A diphenylamino radical with good membrane formation nature, N-carbazolyl radicals, and those derivatives are desirable in these.

[0017] Here, as an alkyl group of carbon numbers 1-12, for example, it is a methyl group, an ethyl group, butyl, an octyl radical, etc., and a methyl group and an ethyl group are desirable. Or as an alkoxy group of carbon numbers 1-12, it is a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, a pentyloxy radical, a hexyloxy radical, a heptyloxy radical, etc., and a methoxy group and an ethoxy radical are desirable. As an aryl group, a phenyl group, 4-methylphenyl radical, 4-ethyl phenyl group, 4-propyl phenyl group, 4-buthylphenyl radical, 4-pentyl phenyl group, As 4-hexyl phenyl group, a 1-naphthalene radical, 2-naphthalene radical, and an aryloxy group, 4-methoxyphenyl radical, A 4-ethoxy phenyl group, a 4-propoxy phenyl group, a 4-butoxy phenyl group, A 4-pentyloxy phenyl group, a 4-hexyloxy phenyl group, a phenoxy group, 4-methylphenoxy radical, 4-ethyl phenoxy group, 4-propyl phenoxy group, 4-butyl phenoxy group, 4-pentyl phenoxy group, 4-hexyl phenoxy group, 4-methoxy phenoxy group, a 4-ethoxy phenoxy group, a 4-propoxy phenoxy group, a 4-butoxy phenoxy group, a 4-pentyloxy phenoxy group, and a 4-hexyloxy phenoxy group are illustrated. As a heterocyclic compound radical, 2-thienyl group, 2-pyridyl radical, 3-pyridyl radical, and 4-pyridyl radical are illustrated. Moreover, the alkyl group used in the N-alkyl-N-phenylamino radical of a general formula (7) and a general formula (9) and an N-alkyl-N-2-pyridylamino radical is an alkyl group of carbon numbers 1-12, and a methyl group and its ethyl group are desirable. The amine compound of a publication is listed to below as a concrete compound. It is the compound expressed with formula B1 -B15 of the following, and is

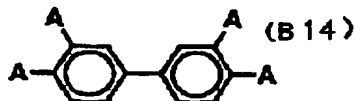
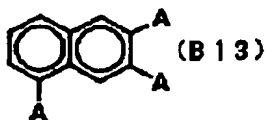
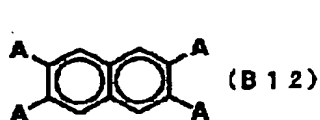
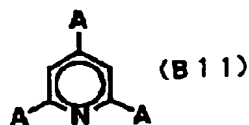
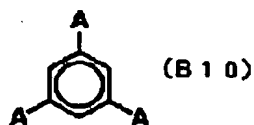
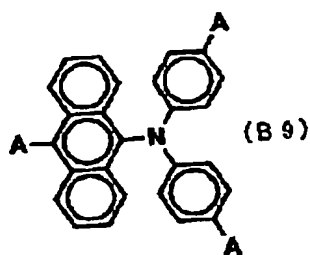
[0018].

[Formula 9]



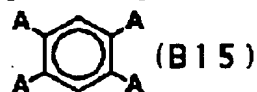
[0019]  
[Formula 10]





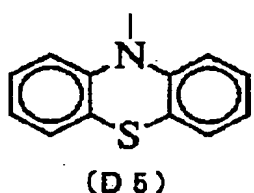
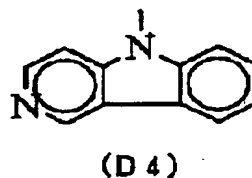
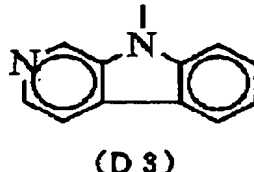
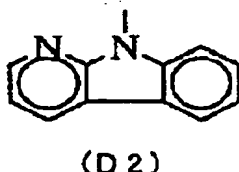
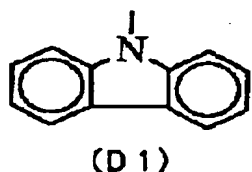
[0020]

[Formula 11]



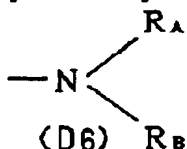
It comes out and A is [0021].

[Formula 12]



Or [0022]

[Formula 13]



It comes out and an expressing thing is mentioned. In addition, what A is expressed with D6 to is RA. And RB The thing of the combination shown in the 1st table of the following is illustrated concretely.

[0023]

[Table 1]

\*\* 1 Table ----- -RA - RB ----- Phenyl  
 Phenyl 2-methylphenyl 2-methylphenyl 3-methylphenyl 3-methylphenyl 4-methylphenyl 4-methylphenyl 2-ethyl  
 phenyl 2-ethyl phenyl 3-ethyl phenyl 3-ethyl phenyl 4-ethyl phenyl 4-ethyl phenyl 4-tert-buthylphenyl 4-tert-  
 buthylphenyl 4-methoxyphenyl 4-methoxyphenyl 4-ethoxy phenyl 4-ethoxy phenyl 2-nitrophenyl 2-nitrophenyl 4-  
 (phenyl) phenyl 4-(phenyl) phenyl 4-(2-thienyl) phenyl 4-(2-thienyl) phenyl 4-(4'-methylphenyl) phenyl 4-(4'-  
 methylphenyl) phenyl phenylmethyl Phenyl Ethyl Phenyl 2-methylphenyl Phenyl 3-methylphenyl phenyl 4-  
 methylphenyl Phenyl 2-ethyl phenyl Phenyl 3-ethyl phenyl Phenyl 4-ethyl phenyl Phenyl 4-tert-buthylphenyl [0024]

[Table 2]

(Continuation)

Phenyl 4-methoxyphenyl Phenyl 4-ethoxy phenyl Phenyl 2-nitrophenyl Phenyl 2-pyridyl phenyl 4-(phenyl) phenyl phenyl 4-(2-thienyl) phenyl phenyl 4-(4'-methylphenyl) phenylmethyl 2-methylphenyl Methyl 3-methylphenyl Methyl 4-methylphenyl methyl 2-ethyl phenyl Methyl 3-ethyl phenyl Methyl 4-ethyl phenyl Methyl 4-tert-buthylphenyl methyl 4-methoxyphenyl Methyl 4-ethoxy phenyl Methyl 2-nitrophenyl Methyl 2-pyridyl Methyl 4-(phenyl) phenylmethyl 4-(2-thienyl) phenylmethyl 4-(4'-methylphenyl) phenylethyl 2-methylphenyl Ethyl 3-methylphenyl [0025]

[Table 3]

(Continuation)

Ethyl 4-methylphenyl Ethyl 2-ethyl phenyl Ethyl 3-ethyl phenyl Ethyl 4-ethyl phenyl Ethyl 4-tert-buthylphenyl Ethyl 4-methoxyphenyl Ethyl 4-ethoxy phenyl Ethyl 2-nitrophenyl ethyl 2-pyridyl Ethyl 4-(phenyl) phenyl Ethyl 4-(2-thienyl) phenylethyl 4-(4'-methylphenyl) phenyl 2-pyridyl 2-pyridyl 2-pyridyl 2-methylphenyl 2-pyridyl 3-methylphenyl 2-pyridyl 4-methylphenyl 2-pyridyl 2-ethyl phenyl 2-pyridyl 3-ethyl phenyl 2-pyridyl 4-ethyl phenyl 2-pyridyl 4-tert-buthylphenyl 2-pyridyl 4-methoxyphenyl 2-pyridyl 4-ethoxy phenyl 2-pyridyl 2-nitrophenyl [0026]

[Table 4]

(Continuation)

2-pyridyl 4-(phenyl) phenyl 2-pyridyl 4-(2-thienyl) phenyl 2-pyridyl 4-(4'-methylphenyl) phenyl ————— [0027] Especially the synthesis method of the aromatic amine compound shown by said general formula (1), (2), and (3) is not limited. In order to obtain N, N, and N-triphenylamine derivative among the compounds shown by the general formula (1) as these synthesis methods, it can do [ using the approach of a publication for chemistry Letters 1145 page (1989), or ]. Namely, after adding KI, KIO<sub>3</sub>, and an acetic acid to a triphenylamine and obtaining the iodine permutation object to a phenyl group, The secondary amine compound equivalent to this, the approach of making a carbazole derivative react and compounding, moreover, in order to obtain 1, 3, and 5-tris (diphenylamino) benzene derivative among the compounds shown by the general formula (2) The secondary amine compound equivalent to 1, 3, and 5-triiodo benzene, or the approach of making a carbazole derivative react and compounding, In order to obtain 3, 4, 3', and a 4'-tetrapod (phenylamino) biphenyl derivative among the compounds shown by the general formula (3) 3, 4, 3', and 4' — the secondary amine compound equivalent to — tetra-iodine biphenyl or the approach of making a carbazole derivative react and compounding is illustrated. It is compoundable about other things using this reaction.

[0028] Moreover, since the purity affects a luminescence property when using these compounds as an electron hole transportation layer of an organic EL device, it is desirable after composition to purify reprecipitation purification, sublimation purification, etc.

[0029] The electron hole transportation layer containing the above-mentioned aromatic amine compound can be formed by the well-known approach by the applying methods, such as a vacuum deposition method or a spin coating method of the solution which melted the aromatic amine compound to the solvent, the casting method, a dipping method, the bar coat method, and the roll coat method, etc. In addition, when it thin-film-izes by the applying method, in order to remove a solvent, it is desirable under reduced pressure or an inert atmosphere to heat-treat at the temperature of 60-200 degrees C preferably 30-300 degrees C. It is desirable to use a vacuum deposition method or the LB method in that delicate control of thickness is performed.

[0030] Furthermore, in this invention, it is also possible to mix a known electron hole transportability ingredient to this electron hole transportability aromatic amine compound in the range which does not spoil the purpose of this invention. Although not limited especially as a known electron hole transportability ingredient, a triphenyl diamine derivative, an OKISA diazole derivative, a pyrazoline derivative, an arylamine derivative, a stilbene derivative, etc. can also be used, for example.

[0031] Moreover, in this invention, using the aromatic amine compound of these electron hole transportability as a layer distributed to be carried out through a known macromolecule is also included. Especially as a high molecular compound, although not limited, what does not check electron hole transportability to the degree of pole is desirable, for example, vinyl system polymers, such as Pori (N-vinylcarbazole), the poly aniline and its derivative, the poly thiophene and its derivative, Pori (p-phenylenevinylene) and its derivative, Pori (2, 5-thienylene vinylene) and its derivative, a polycarbonate, a polysiloxane and polymethyl acrylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, and a polyvinyl chloride, polyether sulphone, etc. are illustrated. In addition, Pori (N-vinylcarbazole), the poly aniline and its derivative, the poly thiophene and its derivative, Pori (p-phenylenevinylene) and its derivative, Pori (2, 5-thienylene vinylene), and its derivative also have the operation as an electron hole transportability compound here.

[0032] Formation of a mixolimnion with a macromolecule medium can be performed using the above-mentioned applying method, after mixing a macromolecule and this aromatic amine compound in the state of a solution condition or melting and distributing an aromatic amine compound. in this case — although there is especially no limit in the amount of the aromatic amine compound which a macromolecule is made to distribute — the macromolecule 100 weight section — receiving — usually — the 1 - 100 weight section — it is 20 - 70 weight section preferably.

[0033] When precursor macromolecules, such as Pori (p-phenylenevinylene) and its derivative, Pori (2, 5-thienylene vinylene), and its derivative, are used, in the state of a solution, under an inert atmosphere, it heat-treats at the temperature of 60-200 degrees C preferably, and 30-300 degrees C is transformed to a macromolecule after mixing with this aromatic amine compound.

[0034] In this invention, it is also possible to use the aromatic amine compound and luminescent material of said electron hole transportability as a layer distributed to this through the known macromolecule. Although especially the mixing ratio of luminescent material and an electron hole transportability ingredient is not limited, it is the range of 0.1:100-1:1 (weight) preferably, and although especially the ratio of the sum of a macromolecule and these ingredients is not limited, either, it is the range of 100:0.01-1:3 (weight) preferably.

[0035] In this case, the high molecular compound of use is the above-mentioned thing, and what has the not strong absorption to the light is used suitably. Specifically, Pori (N-vinylcarbazole), the poly thiophene and its derivative, Pori (p-phenylenevinylene) and its derivative, Pori (2, 5-thienylene vinylene) and its derivative, a polycarbonate, polymethyl acrylate, polymethylmethacrylate, polystyrene, a polyvinyl chloride, a polysiloxane, etc. are illustrated. Formation of a mixolimnion can adopt the same technique as the above. Moreover, although these layers can be further used with a chisel, the layer of a well-known electronic transportation ingredient may be prepared if needed.

[0036] Furthermore, in this invention, it is also possible to mix and use a known electronic transportability ingredient for this electron hole transportability aromatic amine compound in the range which does not spoil the purpose of this invention. although especially limitation is not carried out as a known electronic transportability compound — full — me — non, well-known things, such as a derivative, an anthra quinodimethan derivative, a diphenyl quinone derivative, a thiopyran dioxide derivative, and an OKISA diazole derivative, can be used.

[0037] The typical structure of the organic EL device of this invention is described below. As structure of a component, the structure of the anode plate / electron hole transportation layer / luminous layer / cathode (it is shown that / carried out the laminating of the layer) described until now or an anode plate / electron hole transportation and a luminous layer (layer of the mixture of an electron hole transportability ingredient and luminescent material) / cathode, and an anode plate / electron hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer / cathode can also be taken. Moreover, the structure of combination of having a conductive polymer layer (buffer layer) between an anode plate and an electron hole transportation layer can also be taken. That is, the structure of an anode plate / conductive polymer layer / electron hole transportation layer / luminous layer / cathode, an anode plate / conductive polymer layer / electron hole transportation and a luminous layer / cathode, or an anode plate / conductive polymer layer / electron hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer / cathode can also be taken. The structure where it is desirable in these is the structure of an anode plate / electron hole transportation layer / luminous layer / cathode, an anode plate / electron hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer / cathode, an anode plate / conductive polymer layer / electron hole transportation layer / luminous layer / cathode, and an anode plate / conductive polymer layer / electron hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer / cathode.

[0038] Hereafter, taking the case of the thing of the structure of an anode plate / electron hole transportation layer / luminous layer / cathode, the producing method is described below about production of an organic EL device. As transparence or a translucent electrode, transparence or a translucent electrode is formed on transparence substrates, such as glass and a transparent plastic, with the electrode of a pair. Let this be an anode plate. As an ingredient of an electrode, the conductive metallic-oxide film, a translucent metal thin film, etc. are used. Specifically, it is indium tin oxide. (ITO) The tin oxide (NESA), Au, Pt, Ag, Cu, etc. are used. As the production approach, a vacuum deposition method, the sputtering method, plating, etc. are used.

[0039] Subsequently, although the aforementioned electron hole transportation layer is prepared, as thickness, 0.5nm - 10 micrometers are 1nm - 1 micrometer preferably. In order to raise current density and to raise luminescence brightness, the range of 2-200nm is desirable.

[0040] Next, although thickness in which a pinhole does not generate the thickness of a luminous layer at least although a luminous layer is prepared on an electron hole transportation layer is required, if not much thick, resistance of a component will increase, and high driver voltage is not needed and desirable. Therefore, 0.5nm - 10 micrometers of 1nm - 1 micrometer of thickness of a luminous layer are 5-200nm still more preferably preferably.

[0041] In addition, also in the mixolimnion of an electron hole transportability ingredient and luminescent material, this range is desirable. Subsequently, an electrode is prepared on a luminous layer. This electrode turns into electron injection cathode. Especially as the ingredient, although not limited, the small ingredient of ionization energy is desirable. For example, aluminum, In, Mg, a Mg-Ag alloy, a Mg-In alloy, a graphite thin film, etc. are used. A vacuum deposition method well-known as the production approach of cathode, the sputtering method, etc. are used.

Although the organic EL device of this invention is producible as mentioned above, it is producible by the approach with the same said of the thing of another structure.

[0042]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.

[0043] an example — one — sputtering — 20 — nm — thickness — ITO — the film — having attached — a glass substrate — an electron hole — transportation — a layer — \*\*\*\*\* — chemistry — Letters — 1145 — a page (1989) — a publication — an approach — having compounded — four — four — ' — four — " — tris (diphenylamino) — a triphenylamine (henceforth, TDATA) — the bottom of the vacuum of 3x10<sup>-6</sup>Torr — vacuum evaporation — the thickness of 50nm — having formed membranes . Subsequently, on it, tris (eight quinolinol) aluminum (henceforth, Alq3) was vapor-deposited as a luminous layer, 80nm of 600A of indiums was further vapor-deposited as cathode on it, and the organic EL device was produced. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporation were 3x10<sup>-6</sup> to 6 or less Torrs. When electrical-potential-difference 25V were impressed to this component, it is current density 208 mA/cm<sup>2</sup>. A current flows and it is brightness 210 cd/m<sup>2</sup>. Green EL

luminescence was observed. Brightness was proportional to current density. Change of EL luminescence was observed putting in and carrying out the temperature up of this component to a heating incubator. Also in the condition of having exceeded 100 degrees C, the fall of brightness is suppressed by the loose thing and the component using TDATA as an electron hole transportability ingredient continued emitting light.

[0044] TDATA was formed by the thickness of 40nm by vacuum evaporatio~~no~~ under the vacuum of  $3 \times 10^{-6}$  Torr as an electron hole transportation layer to the glass substrate which attached the ITO film by the thickness of 40nm by example 2 sputtering. Subsequently, it is Alq3 as a luminous layer on it. 40nm and also on it, 200nm (it is Mg:Ag=10:1 at a weight ratio) of magnesium-silver alloys was vapor-deposited as cathode, and the organic EL device was produced. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporatio~~no~~ were  $4 \times 10^{-6}$  or less Torrs. It is current density when electrical-potential-difference 11V were impressed to this component. 295 mA/cm<sup>2</sup> A current flows and it is brightness. 820 cd/m<sup>2</sup> Green EL luminescence was observed. Brightness was proportional to current density. When EL is observed heating this component in a vacuum, it also sets at 130 degrees C, and they are 12 cd/m<sup>2</sup>. Luminescence was observed.

[0045] Membranes were formed by the thickness of 50nm by carrying out the cast of this weight \*\*\*\* and 0.5% of the weight of the N,N-dimethylformamide solution with a spin coating method, and carrying out reduced pressure drying of TDATA and the poly aniline as an electron hole transportation layer, on the glass substrate which attached the ITO film by the thickness of 20nm by example 3 sputtering. Subsequently, it is Alq3 as a luminous layer on it. Further, on it, 600nm of indiums was vapor-deposited as cathode, and 80nm of organic EL devices was produced. Vacuum evaporatio~~no~~ was performed continuously, without breaking a vacuum. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporatio~~no~~ were  $3 \times 10^{-6}$  or less Torrs. When electrical-potential-difference 25V were impressed to this component, it is current density 90 mA/cm<sup>2</sup>. A current flows and it is brightness 98 cd/m<sup>2</sup>. Green EL luminescence was observed. Brightness was proportional to current density. Change of EL luminescence was observed putting in and carrying out the temperature up of this component to a heating incubator. Also in the condition of having exceeded 100 degrees C, the fall of brightness is suppressed by the loose thing and the component using TDATA as a charge transportability ingredient continued emitting light.

[0046] Example 4 TDATA:Alq3 : Polycarbonate = it mixed at a rate of 1.75:1.25:7, and \*\*\*\*ed in the chloroform solution 0.5% of the weight. Membranes were formed by the thickness of 170nm by carrying out the cast of this solution with a spin coating method, and carrying out reduced pressure drying by the thickness of 20nm, by sputtering on the glass substrate which attached the ITO film. 600nm of indiums was vapor-deposited as cathode on it, and the organic EL device was produced. Vacuum evaporatio~~no~~ was continuously performed under reduced pressure, without breaking a vacuum. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporatio~~no~~ were  $3 \times 10^{-6}$  or less Torrs. When electrical-potential-difference 52V were impressed to this component, it is current density 31 mA/cm<sup>2</sup>. A current flows and it is brightness 2 cd/m<sup>2</sup>. Green EL luminescence was observed. Brightness was proportional to current density. Change of EL luminescence was observed putting in and carrying out the temperature up of this component to a heating incubator. Also in the condition of having exceeded 100 degrees C, the fall of brightness is suppressed by the loose thing and the component using TDATA as an electron hole transportability ingredient continued emitting light.

[0047] TDATA was formed by the thickness of 50nm by vacuum evaporatio~~no~~ as an electron hole transportation layer to the glass substrate which attached the ITO film by the thickness of 20nm by example 5 sputtering. Subsequently, it is Alq3 as a luminous layer on it. 40nm (it is Mg:Ag=10:1 at a weight ratio) of 200nm of magnesium-silver alloys was further vapor-deposited for the 4-dicyanomethylene-6-(p-dimethylaminostyryl)-2-methyl-4H-pyran (it outlines Following DCM) as cathode on it by vapor codeposition, and the organic EL device was produced. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporatio~~no~~ were  $3 \times 10^{-6}$  or less Torrs. When electrical-potential-difference 13V were impressed to this component, it is 2 the current density of 120mA/cm. A current flows and it is brightness. 32 cd/m<sup>2</sup> Red EL luminescence was observed. EL spectrum was in agreement with the fluorescence spectrum of DCM. Brightness was proportional to current density. Change of EL luminescence was observed putting in and carrying out the temperature up of this component to a heating incubator. Also in the condition of having exceeded 100 degrees C, the fall of brightness is suppressed by the loose thing and the component using TDATA as an electron hole transportability ingredient continued emitting light.

[0048] 4, 4', and a 4''-tris (N-carbazolyl) triphenylamine were formed by the thickness of 40nm by vacuum evaporatio~~no~~ as an electron hole transportation layer to the glass substrate which attached the ITO film by the thickness of 40nm by example 6 sputtering. Subsequently, it is about Alq3 as a luminous layer on it. Further, on it, 200nm (it is Mg:Ag=10:1 at a weight ratio) of magnesium-silver alloys was vapor-deposited as cathode, and 40nm of organic EL devices was produced. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporatio~~no~~ were  $4 \times 10^{-6}$  or less Torrs. When electrical-potential-difference 15V were impressed to this component, it is current density 125 mA/cm<sup>2</sup>. A current flows and it is brightness. 136 cd/m<sup>2</sup> Green EL luminescence was observed. Brightness was proportional to current density. Change of EL luminescence was observed putting in and carrying out the temperature up of this component to a heating incubator. 4, 4', and the component using a 4''-tris (N-carbazolyl) triphenylamine continued emitting light also in 130 degrees C as an electron hole transportability ingredient.

[0049] TDATA was formed by the thickness of 50nm by vacuum evaporatio~~no~~ under the vacuum of  $3 \times 10^{-6}$  Torr as an electron hole transportation layer to the glass substrate which attached the ITO film by the thickness of 40nm by example 7 sputtering. Subsequently, 1, 1, 4, and 4-tetra-phenyl-1,3-butadiene (it omits Following TPB.) is vapor-deposited by the thickness of 20nm as a luminous layer on it, and it is Alq3 as an electronic transportation layer on it. 40nm was vapor-deposited, further, on it, 200nm (it is Mg:Ag=10:1 at a weight ratio) of magnesium-silver alloys

was vapor-deposited as cathode, and the organic EL device was produced. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporation were  $3 \times 10^{-6}$  or less Torr. When electrical-potential-difference 12.5V were impressed to this component, it is current density 176 mA/cm<sup>2</sup>. A current flows and it is brightness 610 cd/m<sup>2</sup>. Blue EL luminescence was observed. EL spectrum was in agreement with the fluorescence spectrum of TPB. Brightness was proportional to current density. Change of EL luminescence was observed putting in and carrying out the temperature up of this component to a heating incubator. Also in the condition of having exceeded 100 degrees C, the fall of brightness is suppressed by the loose thing and the component using TDATA as an electron hole transportability ingredient continued emitting light.

[0050] 4, 4', and a 4''-tris (G 2-pyridylamino) triphenylamine were formed by the thickness of 40nm by vacuum evaporation under the vacuum as an electron hole transportation layer to the glass substrate which attached the ITO film by the thickness of 40nm by example 8 sputtering. Subsequently, it is Alq3 as a luminous layer on it. Further, on it, 200nm (it is Mg:Ag=10:1 at a weight ratio) of magnesium-silver alloys was vapor-deposited as cathode, and 40nm of organic EL devices was produced. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporation were  $4 \times 10^{-6}$  or less Torr. When electrical-potential-difference 18V were impressed to this component, it is current density 19.4 mA/cm<sup>2</sup>. A current flows and it is brightness 152 cd/m<sup>2</sup>. Green EL luminescence was observed. Brightness was proportional to current density. When the electrical potential difference was impressed heating this component in a vacuum, at least 130 degrees C are 44 cd/m<sup>2</sup>. EL luminescence was observed.

[0051] The 4 and 4'-screw (N-(3-methylphenyl) N-phenylamino) biphenyl was formed by the thickness of 50nm by vacuum evaporation under the vacuum of  $3 \times 10^{-6}$  Torr as a charge transportation layer to the glass substrate which attached the ITO film by the thickness of 20nm by example sputtering of a comparison. Subsequently, it is Alq3 as a luminous layer on it. Further, on it, 600nm of indiums was vapor-deposited as cathode, and 100nm of organic EL devices was produced. Vacuum evaporation of these each class was continuously performed under reduced pressure, without breaking a vacuum. All the degree of vacuums at the time of vacuum evaporation were  $3 \times 10^{-6}$  or less Torr. When the electrical potential difference was impressed heating this component in a vacuum, EL luminescence became very weak at 80 degrees C, and at 100 degrees C, light was not emitted at all.

[0052]

[Effect of the Invention] As compared with the conventional thing, thermal stability of the organic EL device using the electron hole transportation ingredient of this invention improves, and it can show the outstanding luminescence property and it can be used for it suitable for displays, such as a source of sheet-like light as a back light, and a flat-panel display.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-110940

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
H 0 5 B 33/14				

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平4-107548	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月27日	(71) 出願人	593045097 城田 靖彦 大阪府豊中市大黒町3-5-7
(65) 公開番号	特開平6-1972	(72) 発明者	大西 敏博 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(43) 公開日	平成6年(1994)1月11日	(72) 発明者	野口 公信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平3-133928	(74) 代理人	弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)
(32) 優先日	平3(1991)6月5日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

審査官 富永 保

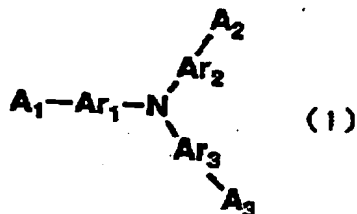
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

1  
【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に少なくとも発光材料および正孔輸送材料を含む発光層、または少なくとも発光材料を含む発光層および正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有するエレクトロルミネッセンス素子であって、該正孔輸送材料として下記一般式(1)

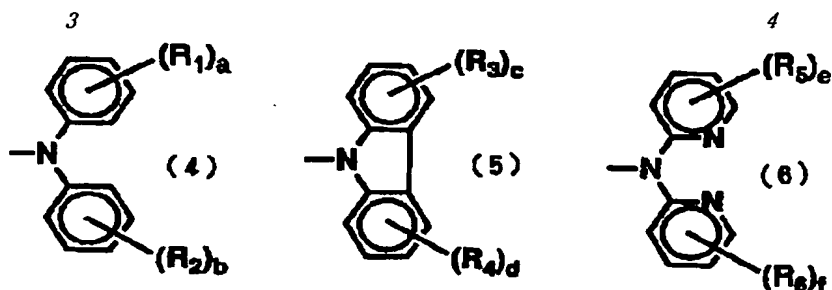
【化1】



2  
【式中Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub> はそれぞれ独立に炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> はそれぞれ独立に、下記一般式(4)～(6)から選ばれた基を示す。

【化2】

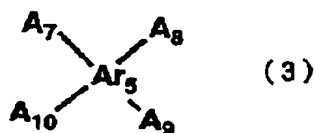
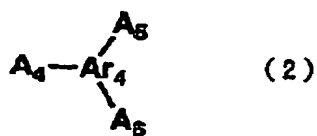
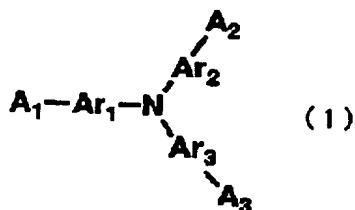
(2)



( $R_1 \sim R_6$  はそれぞれ独立に水素、炭素数1～12のアルキル基およびアルコキシ基、炭素数6～14のアリール基およびアリールオキシ基、ニトロ基ならびに芳香族性複素環化合物基から選ばれた基で、1つのベンゼン環もしくはピリジン環に複数の置換基があるときにはそれらは同一であっても異なってもよい。 $a, b, c, d, e, f$  はそれぞれ  $0 \leq a, b \leq 5, 0 \leq c, d, e, f \leq 4$  の整数) で表される化合物から選ばれた少なくとも一種の芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送材料を含む層が単一層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に少なくとも発光材料および正孔輸送材料を含む発光層、または少なくとも発光材料を含む発光層および正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有するエレクトロルミネッセンス素子であって、該正孔輸送材料として下記一般式(1)～(3)

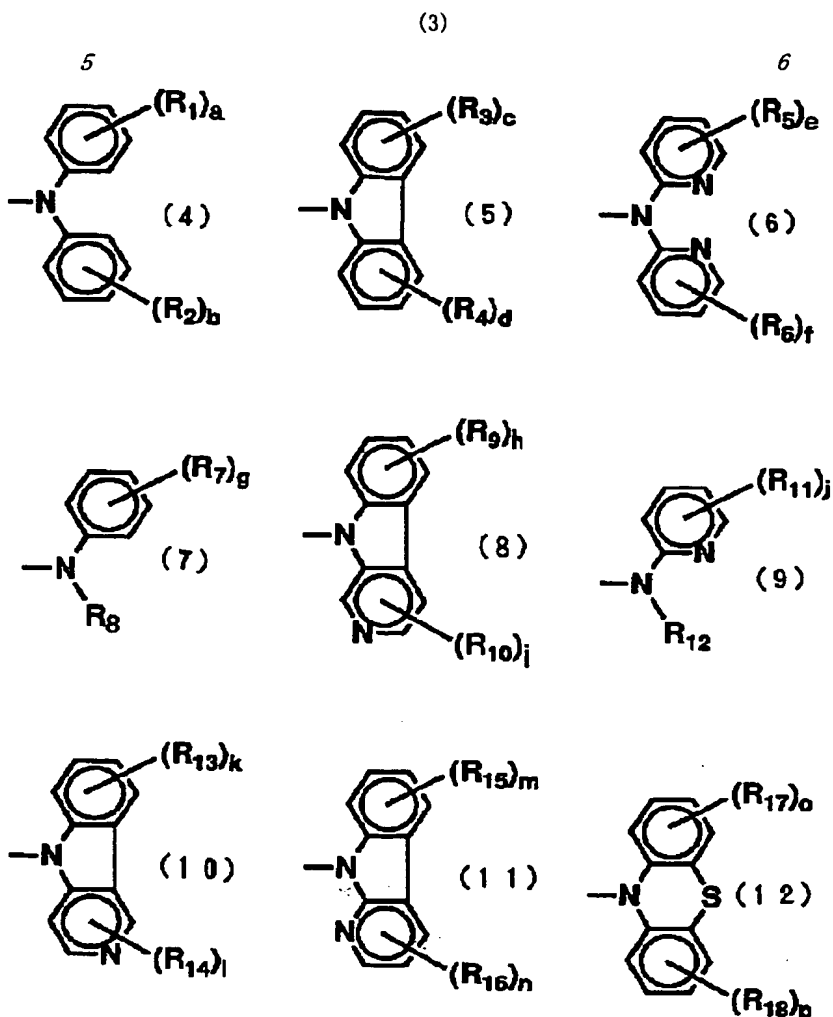
【化3】



〔式中  $Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4, Ar_5$  はそれぞれ独立に炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基を表し、 $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, A_7, A_8, A_9, A_{10}$  はそれぞれ独立に、下記一般式(4)～(12)から選ばれた基を示す。〕

【化4】

20



( $R_1 \sim R_7$ 、 $R_9 \sim R_{11}$ および $R_{13} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～12のアルキル基およびアルコキシ基、炭素数6～14のアリール基およびアリールオキシ基、ニトロ基ならびに芳香族性複素環化合物基から選ばれた基で、1つのベンゼン環もしくはピリジン環に複数の置換基があるときにはそれらは同一であっても異なってもよい。 $R_8$ 、 $R_{12}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～10のアリール基から選ばれた基、 $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p$ はそれぞれ $0 \leq a, b, g \leq 5, 0 \leq c, d, e, f, h, i, k, m, o, p \leq 4, 0 \leq j, l, n \leq 3$ の整数)で表される化合物から選ばれた少なくとも一種の芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送層が高分子化合物に該芳香族アミン化合物を分散させたものよりなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】発光層が高分子化合物に請求項2記載の芳香族アミン化合物および発光材料を分散させたものよりなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機エレクトロルミネ

ッセンス素子（以下有機EL素子）に関する。詳しくは特定の芳香族アミン化合物を電荷輸送材料に用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】無機エレクトロルミネッセンス素子は、従来、例えばバックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の表示装置等に用いられているが、発光させるのに高電圧の交流が必要であった。最近、Tangらは有機蛍光色素を発光層とし、それにトリフェニルジアミン誘導体よりなる正孔輸送層を積層した2層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、低電圧直流駆動、高効率、高輝度の有機EL素子を実現させた（特開昭59-194393号公報）。有機EL素子は無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度、加えて多数の色の発光が容易に得られるという特長があることから、素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている（ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）27巻、L269（1988年）、[ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）第65巻、3610頁（1989年）]。城田らは、星状の分子形状を有する芳香族アミン化合物を報告

30

40

50



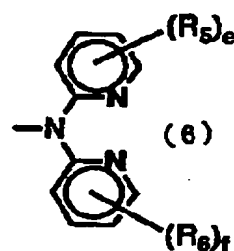
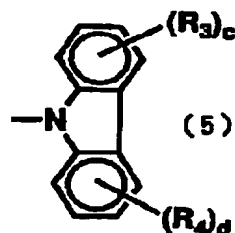
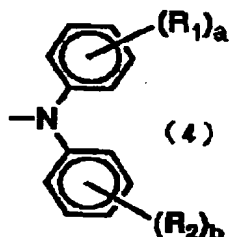
(4)

している【ケミストリー・レターズ (chemistry letters) 1145頁 (1989年)、日本化学会第61春季年会3D337、3D338 (1991年)】。これらの芳香族アミン化合物は高いガラス転移温度を有しており、p型の半導体として作動することが報告されている。これらの芳香族アミン化合物は有機ELなどの電荷輸送材料への応用が期待されると述べている。(アドバンスドマテリアルズ (Advanced Materials) 3巻11号549頁 (1991)、ケミストリー・レターズ (Chemistry letters) 1731 (1991) No. 10。)

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これまで報告されてきた有機EL素子は高輝度ではあるが、発光素子の寿命が短いという問題がある。その理由としては素子の発熱により有機層の構造変化が生じ、劣化することがあると言われている。そのため熱的に安定な有機層を構成する電荷輸送材料が求められていた。

【0004】本発明者等は、有機EL素子の耐熱性向上を鋭意検討した結果、正孔輸送性化合物として、特定の芳香族アミン化合物、例えば芳香族環またはトリアリールアミン構造を骨格にもち、アミノ基により3ヶ所以上核置換された芳香族アミン化合物を用いることにより、均一な有機膜を形成し、有機EL素子の熱的安定性や発光の均一性が改良されることを見出し、本発明に至つ \*



(R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基およびアルコキシ基、炭素数6~14のアリール基およびアリールオキシ基、ニトロ基ならびに芳香族性複素環化合物基から選ばれた基で、1つのベンゼン環もしくはピリジン環に複数の置換基があるときにはそれらは同一であっても異なってもよい。a、b、c、d、e、fはそれぞれ0 ≤ a、b ≤ 5、0 ≤ c、d、e、f ≤ 4の整数) で表される化合物から選ばれた少なくとも一種の芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送材料を含む層が単一層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0006】【11】少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に少なくとも発光材料および正孔輸送材料を含む発光層、または少なくとも発光材料を含む発光層および正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有するエレクトロルミネッセンス素子であって、該正孔輸送材料として下記一般式(1)~(3)

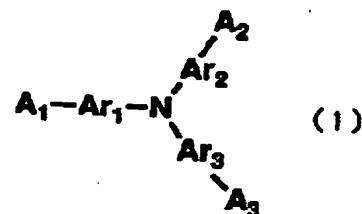
\*た。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、次に記す発明である。

【1】少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に少なくとも発光材料および正孔輸送材料を含む発光層、または少なくとも発光材料を含む発光層および正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有するエレクトロルミネッセンス素子であって、該正孔輸送材料として下記一般式(1)

## 【化5】



【式中Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub> はそれぞれ独立に炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> はそれぞれ独立に、下記一般式(4)~(6)から選ばれた基を示す。

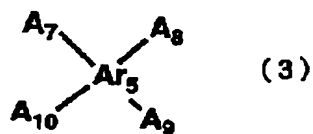
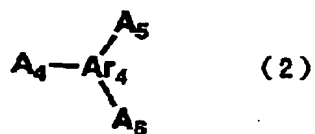
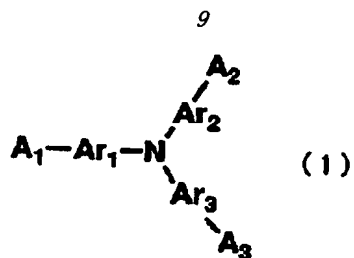
## 【化6】

## 【化7】

40

50

(5)

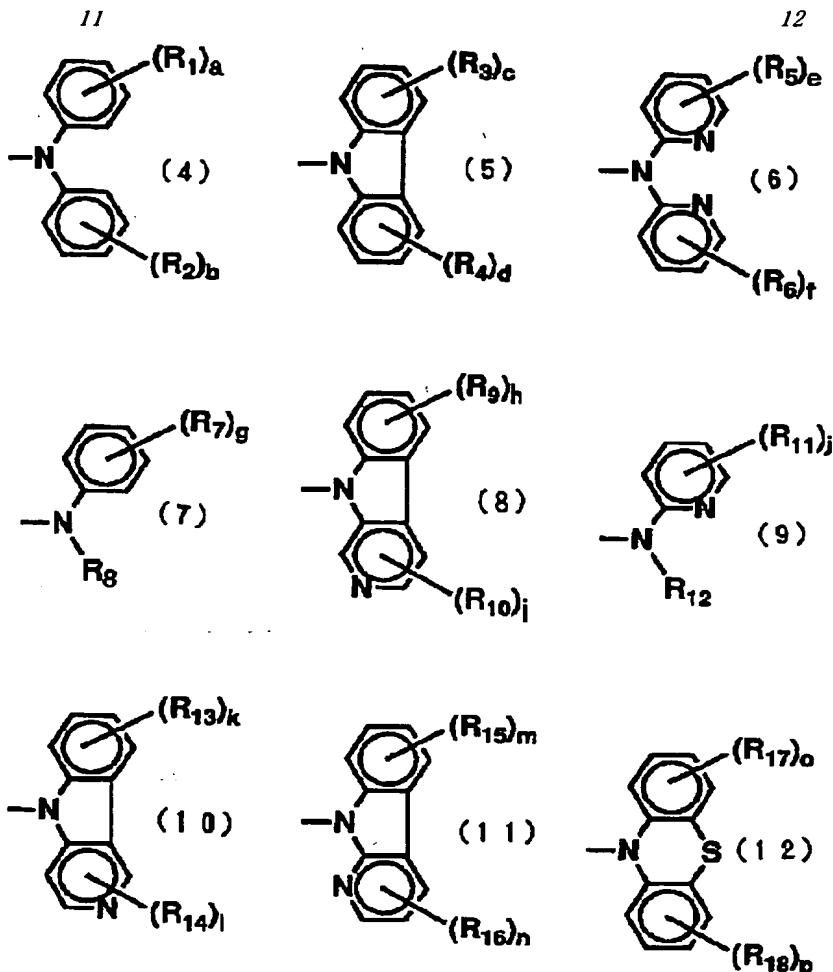


【0007】「式中 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ はそれぞれ独立に炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基を表し、 $n$ は2以上の整数、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$ 、 $A_{10}$ はそれぞれ独立に、下記式(4)～(12)から選ばれた基を示す。

【0008】

【化8】

(6)



【0009】 $(R_1 \sim R_7, R_9 \sim R_{11}$ および $R_{13} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基およびアルコキシ基、炭素数6~14のアリール基およびアリールオキシ基、ニトロ基ならびに芳香族性複素環化合物基から選ばれた基で、1つのベンゼン環もしくはピリジン環に複数の置換基があるときにはそれらは同一であっても異なってもよい。 $R_8, R_{12}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~10のアリール基から選ばれた基、 $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p$ はそれぞれ $0 \leq a, b, g \leq 5, 0 \leq c, d, e, f, h, i, k, m, o, p \leq 4, 0 \leq j, l, n \leq 3$ の整数)で表される化合物から選ばれた少なくとも一種の芳香族アミン化合物を含有し、正孔輸送層が高分子化合物に該芳香族アミン化合物を分散させたものよりなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【111】発光層が高分子化合物に【11】記載の芳香族アミン化合物および発光材料を分散させたものよりなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0010】以下、本発明の有機EL素子について詳細に説明する。本発明において、有機EL素子の発光材料としては特に限定されず、例えば、ナフタレン誘導体、

アントラセン誘導体、ペリレン誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体等、あるいは特開昭57-51781、同59-194393号公報等に記載されている公知のものが使用可能である。

【0011】さらに、特開平3-244630号公報に記載の共役鎖長の短いポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニレン)などの共役系高分子蛍光体なども用いることができる。

【0012】これら発光材料は公知の方法、例えば真空蒸着法、あるいは溶媒に溶かした溶液のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法等を化合物に応じて適宜採用することにより発光層を形成することができる。発光材料が高分子化合物でない場合、膜厚の微細な制御を行うという点では、真空蒸着法を用いることが好ましい。

【0013】本発明に用いられる正孔輸送材料は、正孔輸送材料を含む層が単一層であるときには、前記の一般式(1)で表される芳香族アミン化合物から選ばれ、正孔輸送層が高分子化合物に正孔輸送材料を分散させたもの

30

40

50

(7)

13

のであるときには、前記の一般式(1)、(2)および(3)で表される芳香族アミン化合物から選ばれる。一般式(1)で表される芳香族アミン化合物において $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ はそれぞれ独立に炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基から独立に選ばれる基である。 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ とも異なる基であることも可能であるが、合成の容易さより、2つ以上の基が同一であることが好ましく、より好ましくは全てが同一である。

【0014】 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ としては、炭素数6以上の芳香族炭化水素としてベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセンなどの骨格に2ヶ所置換したものが例示され、より具体的には1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、1,2-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、1,4-ナフタレン-ジイル、2,6-ナフタレン-ジイル、9,10-アントラセン-ジイルが例示される。また、炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基としてチオフェン、ピリジン、キノリンなどの骨格に2ヶ所置換したものが例示され、より具体的には2,5-チエニレン、2,3-ピリジン-ジイル、2,4-ピリジン-ジイル、2,5-ピリジン-ジイル、2,3-キノリン-ジイル、2,6-キノリン-ジイルなどが例示される。以上の基の中で合成の容易さ、高融点化合物を与えるとの観点から、1,4-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、2,6-ナフタレン-ジイル、9,10-アントラセン-ジイル、2,5-チエニレン、2,5-ピリジン-ジイル、2,6-キノリン-ジイルが好ましく、さらに好ましくは、1,4-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、2,6-ナフタレン-ジイル、9,10-アントラセン-ジイル、2,5-ピリジン-ジイルである。

【0015】更に一般式(2)、(3)で示される芳香族アミン化合物における $Ar_4$ 、 $Ar_5$ としては炭素数6以上の芳香族炭化水素基または炭素数5以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基である。炭素数6以上の芳香族炭化水素基としては、1,2,4-ベンゼントリイル、1,3,5-ベンゼントリイル、1,2,4-ナフタレントリイル、1,3,5-ナフタレントリイル、2,3,6-ナフタレントリイル、3,5,4'-ビフェニルトリイル、1,2,4,5-ベンゼン-テトライル、2,3,6,7-ナフタレン-テトライル、3,4,3',4'-ビフェニル-テトライルが挙げられ、炭素数5以上の芳香族性複素環化合物基としては、2,4,6-ピリジン-トリイル、2,4,6-ピリミジン-トリイルが例示される。これらのうちでより好ましくは、1,3,5-ベンゼントリイル、1,3,5-ナフタレントリイル、2,3,6-ナフタレントリイル、3,5,4'-ビフェニルトリイル、2,4,6-ピリジン-トリイル、

14

2,3,6,7-ナフタレン-テトライルである。

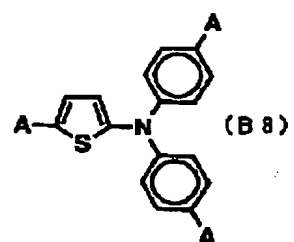
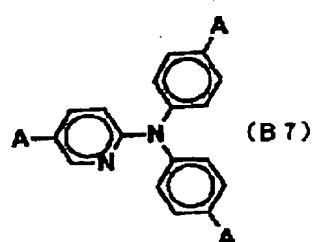
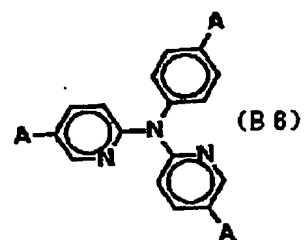
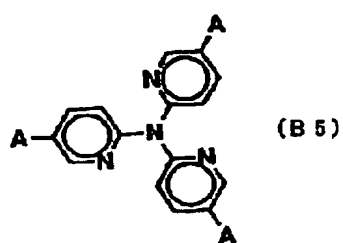
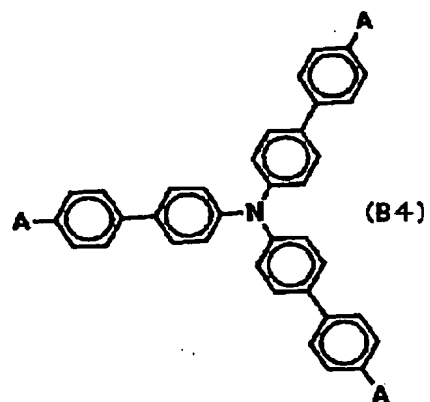
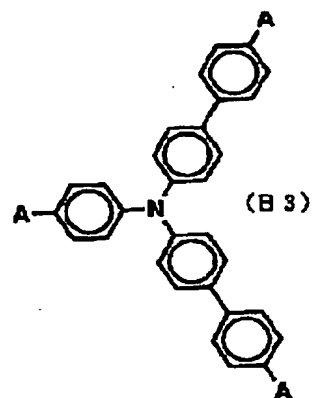
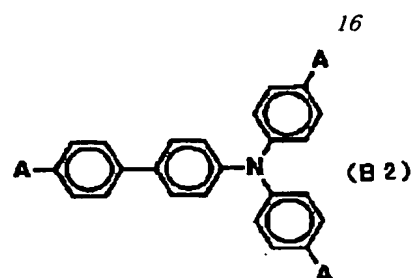
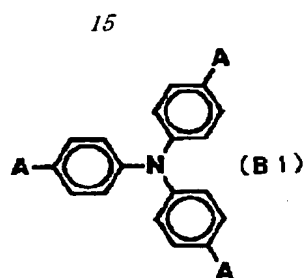
【0016】ここで一般式(1)、(2)、(3)で示される芳香族アミン化合物において $A_1 \sim A_{10}$ は上記したように一般式(4)～(12)で表されるジフェニルアミノ基、N-カルバゾリル基、ジ-2-ピリジルアミノ基、N-アルキル-N-フェニルアミノ基、N-ピリミド[3,4-b]インドリル基、N-アルキル-N-2-ピリジルアミノ基、N-ピリミド[4,5-b]インドリル基、N-ピリミド[2,3-b]インドリル基、N-フェノチアジニル基、およびそれらの基のベンゼン環、ピリジン環に炭素数1～12のアルキルおよびアルコキシ基、炭素数6～14のアリールおよびアリールオキシ基、ニトロ基ならびに芳香族性複素環化合物基から選ばれた基が1ヶ以上核置換された誘導体である。また、 $R_8$ 、 $R_{12}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～12のアルキル基である。これらのなかで成膜性が良好なジフェニルアミノ基、N-カルバゾリル基およびそれらの誘導体が好ましい。

【0017】ここで、炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基などであり、メチル基、エチル基が好ましい。または炭素数1～12のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基などであり、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。アリール基としてはフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-ペンチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、1-ナフタレン基、2-ナフタレン基、アリールオキシ基としては4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-プロポキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-ペンチルオキシフェニル基、4-ヘキシルオキシフェニル基、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、4-プロピルフェノキシ基、4-ブチルフェノキシ基、4-ペンチルフェノキシ基、4-ヘキシルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-エトキシフェノキシ基、4-プロポキシフェノキシ基、4-ブトキシフェノキシ基、4-ペンチルオキシフェノキシ基、4-ヘキシルオキシフェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基が例示される。また、一般式(7)および一般式(9)のN-アルキル-N-フェニルアミノ基、N-アルキル-N-2-ピリジルアミノ基において用いられるアルキル基は炭素数1～12のアルキル基であり、メチル基、エチル基が好ましい。具体的な化合物として以下に記載のアミン化合物が挙げられる。以下の式B1～B15で表される化合物で、

【0018】

【化9】

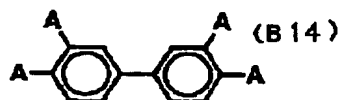
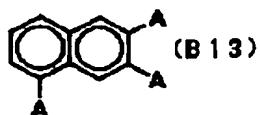
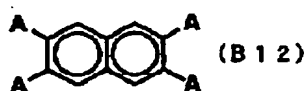
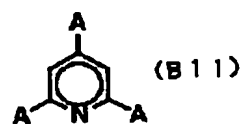
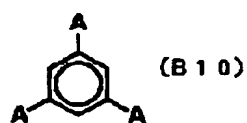
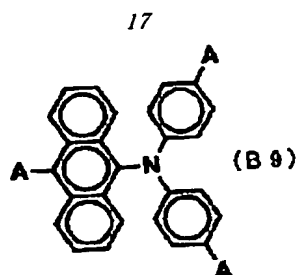
(8)



【0019】

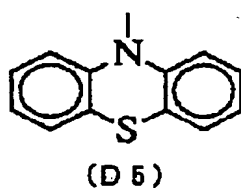
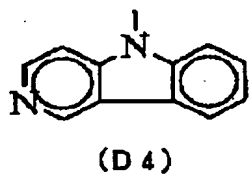
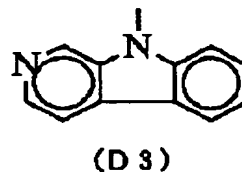
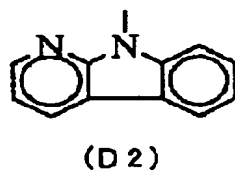
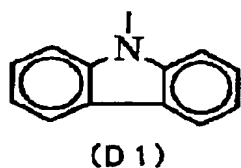
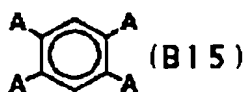
【化10】

(9)



【0020】  
【化11】

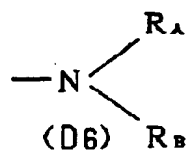
でAが、  
【0021】  
【化12】



または  
【0022】  
【化13】

で表されるものが挙げられる。なお、AがD6で表されるものは、 $R_A$  および  $R_B$  が下記第1表で示される組み合わせのものが具体的に例示される。

【0023】  
【表1】



第 1 表

$-R_A$	$-R_B$
フェニル	フェニル
2-メチルフェニル	2-メチルフェニル
3-メチルフェニル	3-メチルフェニル
4-メチルフェニル	4-メチルフェニル
2-エチルフェニル	2-エチルフェニル
3-エチルフェニル	3-エチルフェニル
4-エチルフェニル	4-エチルフェニル

(10)

19

20

4-tert-ブチルフェニル	4-tert-ブチルフェニル
4-メトキシフェニル	4-メトキシフェニル
4-エトキシフェニル	4-エトキシフェニル
2-ニトロフェニル	2-ニトロフェニル
4-(フェニル)フェニル	4-(フェニル)フェニル
4-(2-チエニル)フェニル	4-(2-チエニル)フェニル
4-(4'-メチルフェニル)フェニル	4-(4'-メチルフェニル)フェニル
フェニル	メチル
フェニル	エチル
フェニル	2-メチルフェニル
フェニル	3-メチルフェニル
フェニル	4-メチルフェニル
フェニル	2-エチルフェニル
フェニル	3-エチルフェニル
フェニル	4-エチルフェニル
フェニル	4-tert-ブチルフェニル

【0024】

\* \* 【表2】

(続き)

フェニル	4-メトキシフェニル
フェニル	4-エトキシフェニル
フェニル	2-ニトロフェニル
フェニル	2-ピリジル
フェニル	4-(フェニル)フェニル
フェニル	4-(2-チエニル)フェニル
フェニル	4-(4'-メチルフェニル)フェニル
メチル	2-メチルフェニル
メチル	3-メチルフェニル
メチル	4-メチルフェニル
メチル	2-エチルフェニル
メチル	3-エチルフェニル
メチル	4-エチルフェニル
メチル	4-tert-ブチルフェニル
メチル	4-メトキシフェニル
メチル	4-エトキシフェニル
メチル	2-ニトロフェニル
メチル	2-ピリジル
メチル	4-(フェニル)フェニル
メチル	4-(2-チエニル)フェニル
メチル	4-(4'-メチルフェニル)フェニル
エチル	2-メチルフェニル
エチル	3-メチルフェニル

【0025】

※ ※ 【表3】

(続き)

エチル	4-メチルフェニル
エチル	2-エチルフェニル
エチル	3-エチルフェニル
エチル	4-エチルフェニル
エチル	4-tert-ブチルフェニル

【0031】また本発明においては、これら正孔輸送性の芳香族アミン化合物を既知の高分子を媒体としてこれに分散した層として用いることも含まれる。高分子化合物としては、特に限定されないが、正孔輸送性を極度に阻害しないものが好ましく、例えば、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）及びその誘導体、ポリ（2，5-チエニレンビニレン）及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリシロキサ



(12)

23

ン、ならびにポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン及びポリ塩化ビニル等のビニル系重合体、ポリエーテルスルホンなどが例示される。なお、ここでポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）及びその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）及びその誘導体は正孔輸送性化合物としての作用も有する。

【0032】高分子媒体との混合層の形成は高分子および該芳香族アミン化合物を溶液状態または熔融状態で混合し、芳香族アミン化合物を分散させた後、上記の塗布法を用いて行うことができる。この場合、高分子に分散させる芳香族アミン化合物の量に特に制限はないが、高分子100重量部に対して通常1~100重量部、好ましくは20~70重量部である。

【0033】ポリ（p-フェニレンビニレン）及びその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）及びその誘導体等の前駆体高分子を使用した場合は溶液状態で該芳香族アミン化合物と混合後、不活性雰囲気下、30~300℃、好ましくは60~200℃の温度で熱処理を行い、高分子に変換させる。

【0034】本発明においては、前記正孔輸送性の芳香族アミン化合物と発光材料とを既知の高分子を媒体とし、これに分散した層として用いることも可能である。発光材料と正孔輸送性材料の混合比は特に限定されないが、好ましくは0.1:100~1:1（重量）の範囲であり、高分子とこれら材料の和の比も特に限定されないが、好ましくは100:0.01~1:3（重量）の範囲である。

【0035】この場合、使用の高分子化合物は前述のもので可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。具体的にはポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）及びその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。混合層の形成は上記と同様な手法が採用できる。また、これらの層を一層のみで使用するができるが、必要に応じて公知の電子輸送材料の層を設けてもよい。

【0036】更に本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で該正孔輸送性芳香族アミン化合物に既知の電子輸送性材料を混合して用いることも可能である。既知の電子輸送性化合物としては特に限定はされないが、例えば、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、オキサジアゾール誘導体等公知のものをいうことができる。

【0037】本発明の有機EL素子の代表的な構造について以下に述べる。素子の構造としては、これまで述べ

24

た陽極/正孔輸送層/発光層/陰極（/は層を積層したことを示す）、あるいは陽極/正孔輸送・発光層（正孔輸送性材料と発光材料との混合物の層）/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造をとることもできる。また、陽極と正孔輸送層との間に導電性高分子層（バッファ層）を有する組み合わせの構造をとることもできる。すなわち、陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/陰極、あるいは陽極/導電性高分子層/正孔輸送・発光層/陰極、あるいは陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造をとることもできる。これらの中で好ましい構造は陽極/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/導電性高分子層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造である。

【0038】以下、有機EL素子の作製について陽極/正孔輸送層/発光層/陰極の構造のものを例にとって作製法を以下に述べる。一对の電極で透明、または半透明な電極としてはガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明電極を形成する。これを陽極とする。電極の材料としては導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキシド（ITO）、酸化スズ（NESA）、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

【0039】次いで前記の正孔輸送層を設けるが、膜厚としては0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μmである。電流密度を上げて発光輝度を上げるためには2~200nmの範囲が好ましい。

【0040】次に正孔輸送層の上に発光層を設けるが、発光層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、発光層の膜厚は0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μm、さらに好ましくは5~200nmである。

【0041】なお、正孔輸送性材料と発光材料との混合層の場合もこの範囲が好ましい。次いで、発光層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Mg-Ag合金、Mg-In合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては公知の真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。上記のようにして本発明の有機EL素子を作製することができるが、別の構造のものについても同様な方法で作製が可能である。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明す

(13)

25

るが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0043】実施例1

スパッタリングにより20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層として、ケミストリーレーターズ1145頁(1989)に記載の方法で合成した、4, 4', 4"-トリス(ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下TDATA)を $3 \times 10^{-6}$ Torrの真空中で蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下Alq<sub>3</sub>)を80nm、更にその上に陰極としてインジウムを600Å蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧25Vを印加したところ、電流密度208mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度210cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料としてTDATAを用いた素子は100℃を超えた状態においても輝度の低下は緩やかなものに抑えられ、発光し続けた。

#### 【0044】実施例2

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層としてTDATAを $3 \times 10^{-6}$ Torrの真空中で蒸着により40nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を40nmÅ、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $4 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧11Vを印加したところ、電流密度295mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度820cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を真空中で加熱しながらELを観察したところ130℃においても12cd/m<sup>2</sup>の発光が観察された。

#### 【0045】実施例3

スパッタリングにより20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板上に正孔輸送層として、TDATAとポリアニリンを同重量含む、0.5重量%のN,N-ジメチルホルムアミド溶液をスピコーティング法により、キャストし、減圧乾燥することにより、50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に、発光層としてAlq<sub>3</sub>を80nm、更にその上に陰極としてインジウムを600nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着は、真空を破ることなく連続して行った。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧25Vを印加したところ電流密度90mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度98cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながら、EL発光の変化を観察した。電荷輸送性材料としてTDATAを用いた素子は

26

100℃を超えた状態においても、輝度の低下は緩やかなものに抑えられ、発光し続けた。

#### 【0046】実施例4

TDATA:Alq<sub>3</sub>:ポリカーボネート=1.75:1.25:7の割合で混合し、0.5重量%クロロホルム溶液とした。スパッタリングによって20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板上に、この溶液をスピコーティング法でキャストし、減圧乾燥することにより、170nmの厚みで成膜した。その上に陰極として、インジウムを600nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着は真空を破ることなく減圧下、連続して行った。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧52Vを印加したところ電流密度31mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度2cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料としてTDATAを用いた素子は100℃を超えた状態においても輝度の低下はゆるやかなものに抑えられ、発光し続けた。

#### 【0047】実施例5

スパッタリングにより20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層としてTDATAを蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>と4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラン(以下DCMと略記する)を共蒸着で40nm、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧13Vを印加したところ、電流密度120mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度32cd/m<sup>2</sup>の赤色のEL発光が観察された。ELスペクトルはDCMの蛍光スペクトルに一致した。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料としてTDATAを用いた素子は100℃を超えた状態においても輝度の低下は緩やかなものに抑えられ、発光し続けた。

#### 【0048】実施例6

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層として4, 4', 4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミンを蒸着により40nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を40nm、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $4 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧15Vを印加したところ、電流密度125mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度136cd/m<sup>2</sup>

(14)

27

の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料として4, 4', 4"-トリス(N-カルbazolil)トリフェニルアミンを用いた素子は130℃においても発光し続けた。

#### 【0049】実施例7

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層としてTDATAを $3 \times 10^{-6}$ Torrの真空中で蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層として1, 1, 4, 4'-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以下TPBと略する。)を20nmの厚みで蒸着し、その上に電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を40nm蒸着し、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧12.5Vを印加したところ、電流密度176mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度610cd/m<sup>2</sup>の青色のEL発光が観察された。ELスペクトルはTPBの蛍光スペクトルに一致した。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながらEL発光の変化を観察した。正孔輸送性材料としてTDATAを用いた素子は100℃を超えた状態においても輝度の低下は緩やかなものに抑えられ、発光し続けた。

#### 【0050】実施例8

スパッタリングにより40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に正孔輸送層として4, 4', 4"-トリス(ジ-2-ピリジルアミノ)トリフェニルアミンを真

28

空中で蒸着により40nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を40nm、更にその上に陰極としてマグネシウム-銀合金(重量比でMg:Ag=10:1)を200nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $4 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧18Vを印加したところ、電流密度19.4mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度152cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を真空中で加熱しながら電圧を印加したところ130℃でも44cd/m<sup>2</sup>のEL発光が観察された。

#### 【0051】比較例

スパッタリングによって、20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、電荷輸送層として、4, 4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)N-フェニルアミノ)ビフェニルを $3 \times 10^{-6}$ Torrの真空中で、蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を100nm、更にその上に陰極としてインジウムを600nm蒸着して有機EL素子を作製した。これらの各層の蒸着は真空を破ることなく減圧下、連続して行った。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子を真空中で加熱しながら電圧を印加したところ80℃でEL発光が極めて弱くなり、100℃では全く発光しなかった。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明の正孔輸送材料を用いた有機EL素子は、従来のものに比較して熱的安定性が向上し、優れた発光特性を示し、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の表示装置に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中野 強  
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 桑原 真人  
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(56)参考文献 特開 平4-126790(JP, A)  
特開 平4-308688(JP, A)